

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-283178

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-95160

(22) 出願日 平成8年(1996)4月17日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 小丸 篤雄

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック内

(72) 発明者 山口 晃

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック内

(72) 発明者 永峰 政幸

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック内

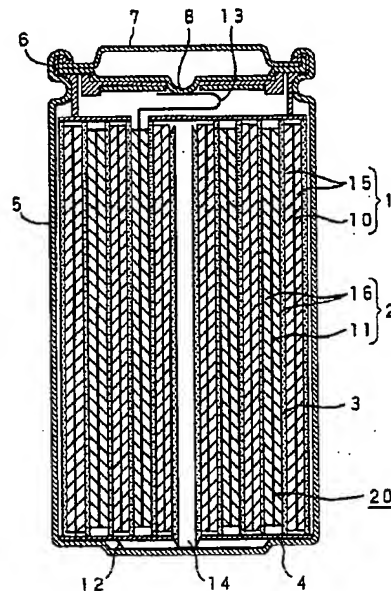
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 エネルギー密度を高めることにより、電池容量を向上させることができるような構成を有する非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 円筒状の電池ケース5内に、正極電極2と負極電極1とがセパレータ3を介して積層され渦巻状に巻回されてなる電極素子20が収納されるとともに、非水電解液が注入されてなる非水電解液二次電池において、電極素子20の外径の寸法を、電池ケース5の内径の寸法に対して、0.8~1.3倍とすることにより、初充電によって生じる各極電極1、2の膨張を規制する。なお、電池ケースの内圧を適正化するために、電池ケースの外寸法の最大値と該外寸法の最小値との比をも適正化して好適である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電池ケース内に、正極電極と負極電極とがセパレータを介して積層されてなる電極素子が収納されるとともに、非水電解液が注入されてなる非水電解液二次電池において、

前記電極素子の外寸法が、前記電池ケースの内寸法に対して、前記電極素子を前記電池ケースに収納する前の状態で、0.8～1.5倍となされていることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項 2】 前記電極素子が長尺状の電極が渦巻状に巻回されて円柱状となされたものであり、前記電池ケースが円筒型であるとき、

前記電極素子の外径の寸法が、前記電池ケースの内径の寸法に対して、0.8～1.3倍となされていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 前記電極素子が矩形形状の電極が複数積層されて直方体となされたものであり、前記電池ケースが角型であるとき、

前記電極素子における前記電極の積層方向の外寸法が、前記電池ケースにおける積層方向に対応する内寸法に対して、0.95～1.5倍となされていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 前記電池ケースの外寸法の最大値が、該外寸法の最小値に対して、前記電極素子を前記電池ケースに収納後の状態で、1.01～1.35倍となされていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 前記電極素子が長尺状の電極が渦巻状に巻回されて円柱状となされたものであり、前記電池ケースが円筒型であるとき、

前記電池ケースの外径の最大値が、該外径の最小値に対して、1.01～1.14倍となされていることを特徴とする請求項 3 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】 前記電極素子が矩形形状の電極が複数積層されて直方体となされたものであり、前記電池ケースが角型であるとき、

前記電池ケースにおける前記電極の積層方向に対応する外寸法の最大値が、該外寸法の最小値に対して、1.04～1.35倍となされていることを特徴とする請求項 3 記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池ケース内に、正極電極と負極電極とがセパレータを介して積層されてなる電極素子が収納された非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 携帯用電子機器の小型軽量化、高性能化に伴い、使用される電源にも、小型化、高容量化、高エネルギー密度化、高信頼性が求められている。このた

め、このような要求に応える携帯可能なポータブル電源として二次電池が脚光を浴び、さらに高いエネルギー密度を得るために活発な研究開発がなされている。

【0003】 中でも、非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池は、鉛電池、ニッケルカドミウム電池等の水系電解液電池よりも高いエネルギー密度を有するものである。実際のリチウムイオン二次電池としては、長尺状に成形された電極を渦巻状に巻回して円筒型の電池ケースに収納した円筒型電池、折り込んだ電極や矩形形状の電極を積層したもの、また、長尺状の電極を楕円形に巻回したものを角型の電池ケースに収納した角型電池が挙げられる。

【0004】 このような非水電解液二次電池においては、正極材料として、 $\text{LiCoO}_2$  なるリチウム複合金属酸化物が実用化されているが、この  $\text{LiCoO}_2$  は、充電時にリチウムが引き抜かれて結晶格子の膨張が起こり、放電時にリチウムが挿入されて結晶格子の収縮が起こるという特徴がある。

【0005】 一方、負極材料としては、リチウムの吸蔵／放出が可能な炭素材料が実用化されている。この炭素材料として、有機材料を比較的低温で熱処理した難黒鉛化性炭素材料と、易黒鉛化性炭素材料があり、最近では、易黒鉛化性炭素材料をさらに高温で熱処理した人造黒鉛材料や、鉱石として産出した材料から不純物を除去した天然黒鉛材料も使用されるようになってきた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上述したような炭素材料よりなる負極は、リチウム黒鉛層間化合物の生成過程と同様に、充電時にリチウムが挿入されて結晶格子の膨張が起こり、放電時にリチウムが引き抜かれて結晶格子の収縮が起こる。特に、易黒鉛化性炭素材料と黒鉛材料は X 線回折法で得られる (002) 面間隔が小さいため、充放電により層間にリチウムが挿入脱するに伴い結晶格子の大きな膨張収縮が起こる。

【0007】 このため、このような炭素材料を負極に、 $\text{LiCoO}_2$  を正極に用いた非水電解液二次電池においては、初充電時に起こる正極および負極の膨張が非常に大きく、電極に歪みをきたし、クーロン効率の低下が起こってしまう。これは、充放電によって電極の膨張／収縮が起こると、そのストレスのために活物質の粒子間の結着性が悪化し、活物質が電極から脱落して電気伝導性が低下し、電池の内部抵抗が高くなるためであると考えられる。そして、電池の内部抵抗が上昇すると、充放電に関与できる活物質が減少して、活物質単位重量当たりの充放電容量が低下する。また、内部抵抗の上昇により負荷特性が低下し、充電されても放電することができず、実質的な電池容量が減少する。このため、上述のような非水電解液二次電池は、活物質単位重量当たりの充放電容量が低く、電池内に充填された活物質が十分には利用できないものであった。

【0008】なお、負極に難黒鉛化性炭素材料を用いた場合には、負極の電極構造変化は小さいが、正極の膨張が大きいために同様の問題が生じてしまう。

【0009】そこで、本発明においては、エネルギー密度を高めることにより、電池容量を向上させることができるような構成を有する非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために本発明者が鋭意検討を重ねた結果、電極素子の寸法とこれを収納する電池ケースの寸法を適正化することにより、初充電によって生じる電極寸法の変化が抑制され、電池容量を高められるようになることを見出した。

【0011】即ち、本発明は、電池ケース内に、正極電極と負極電極とがセパレータを介して積層されてなる電極素子が収納されるとともに、非水電解液が注入されてなる非水電解液二次電池において、電極素子の外寸法が、電池ケースの内寸法に対して、電極素子を電池ケースに収納する前の状態で、0.8～1.5倍となされて

【0012】ここで、電極素子が長尺状の電極が渦巻状に巻回されて円柱状となされたものであり、電池ケースが円筒型であるときには、電極素子の外径の寸法が、電池ケースの内径の寸法に対して、0.8～1.3倍となされて好適である。また、電極素子が矩形形状の電極が複数積層されて直方体となされたものであり、電池ケースが角型であるときには、電極素子における電極の積層方向（即ち、各電極が延在する面に対して直交する方向）の外寸法が、電池ケースにおける積層方向に対応する内寸法に対して、0.95～1.5倍となされて好適である。

【0013】このようにして、電極素子の寸法とこれを収納する電池ケースの寸法を適正化すると、初充電によって生じる電極の膨張を規制できる。そして、これにより、活物質の粒子間の結着性が良好に維持されるため、電池の内部抵抗の上昇が抑制され、活物質の利用率を高めることができるようになる。また、初充電後の放電においても十分な容量を得ることができるようになる。

【0014】なお、電池ケースの内寸法に対する電極素子の外寸法の比が上述した範囲より大きいと、電極素子を電池ケースに挿入しにくくなり、最悪の場合、電極素子が破壊されてしまう。逆に電池ケースの内寸法に対する電極素子の外寸法の比が上述した範囲より小さいと、充電による電極素子の膨張を十分に規制できなくなってしまう。なお、電極素子の外寸法が電池ケースの内寸法よりも大きい場合には、電池ケースの開口部付近における内寸法を電池ケースの底部等における内寸法よりも大きくしておき、電極素子を挿入してから、電池ケースの開口部付近を加工して、この内寸法が電池ケースの底部

等における内寸法と等しくなるようにしてもよい。

【0015】上述したように、本発明では、電極素子の寸法とこれを収納する電池ケースの寸法を適正化することによって、初充電によって生じる電極の膨張を規制する。このため、完成された非水電解液二次電池の電池ケースは、その内部から所定の圧力を受けて、電極素子の電極の積層方向に直交する側面が外方向に膨らみ、外寸法が大きくなる傾向にある。但し、電池ケースの側面のうち底部に近い部分においては、その外寸法が底部の外周によってほぼ固定されており、また、電池ケースの側面のうち電極素子を挿入するための開口部に近い部分においても、後にこの開口部が電池蓋によって封口されるため、その外寸法の変化が小さい。このため、電池ケースがその内部から受ける圧力が大きいほど、あるいは、電池ケースの硬度が小さいほど、電池ケースの外寸法の最大値と該外寸法の最小値との差が大きくなる。

【0016】したがって、上述したような非水電解液二次電池においては、電池ケースの内圧を適正化するために、電池ケースの外寸法の最大値と該外寸法の最小値との比をも適正化して好適である。具体的には、電池ケースの外寸法の最大値が、該外寸法の最小値に対して、電極素子を電池ケースに収納後の状態で、1.01～1.35倍となされて好適である。

【0017】ここで、電極素子が長尺状の電極が渦巻状に巻回されて円柱状となされたものであり、電池ケースが円筒型であるときには、電池ケースの外径の最大値が、該外径の最小値に対して、1.01～1.14倍となされて好適である。また、電極素子が矩形形状の電極が複数積層されて直方体となされたものであり、電池ケースが角型であるときには、電池ケースにおける電極の積層方向に対応する外寸法の最大値が、該外寸法の最小値に対して、1.04～1.35倍となされて好適である。

【0018】これにより、電池体積当たりの容量を向上させることも可能となる。なお、電池ケースの外寸法の最小値に対する該外寸法の最大値の比が上述の範囲より大きい場合、電池容量は大きくなるが、電池体積当たりの容量が上昇するとは限らず、また、電池形状が大きく歪むこととなるため、この非水電解液二次電池を電源として利用する機器の設計上の問題も生ずる。逆に、電池ケースの外寸法の最小値に対する該外寸法の最大値の比が上述の範囲より小さい場合、電池ケースが電極素子の膨張による圧力を殆ど受けていないわけであるから、電池体積当たりの容量も小さくなる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した具体的な実施の形態について図面を参照しながら説明する。

【0020】第1の実施の形態

ここでは、本発明を図1に示されるような円筒型の非水電解液二次電池に適用した。

【0021】この非水電解液二次電池は、負極電極1と正極電極2とがセパレータ3を介して重ね合わせられて巻回されてなる渦巻状の電極素子20が、円筒型の電池ケース5内に収納されてなるものである。

【0022】ここで、上述の負極電極1は、負極集電体10の両面に負極活性物質粉体と結着剤とを含有する塗膜（以下、負極活性物質含有塗膜と称す。）15が形成されてなるものであり、正極電極2は、正極集電体11の両面に正極活性物質粉体と結着剤とを含有する塗膜（以下、正極活性物質含有塗膜と称す。）16が形成されてなるものである。

【0023】正極2に用いられる正極活性物質としては、リチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な物質が使用される。例えば、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_2O_6$ 、 $MnO_2$ 等も使用できるが、十分な量のリチウムを含むものであって好適であり、一般式 $LiM_xO_y$ （但し、MはCo、Ni、Mn、Fe、Al、V、Tiより選ばれる少なくとも1種を表す。）にて示されるリチウムと遷移金属とからなる複合金属酸化物や、Liを含んだ層間化合物等を用いて好適である。粉体状で用いられる正極活性物質には、一般的に、集電体との電子電導を確保するため導電剤が添加される。この導電剤としては、特に限定されないが、金属粉、炭素粉等が用いられる。例えば、カーボンブラック等の熱分解炭素、およびその黒鉛化品、人造あるいは天然の鱗片状黒鉛粉、炭素繊維とその黒鉛化品等の炭素粉を用いて好適である。また、これら炭素の混合品も使用可能である。

【0024】また、負極電極1に用いられる負極活性物質としては、リチウム金属や、リチウム金属とAl、Pb、In等とを合金化したものが使用可能である。また、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を負極活性物質として用いることにより、さらにサイクル寿命の優れた電池を得ることができる。この負極用炭素材料としては、特に限定されないが、種々の有機化合物の熱分解または焼成炭化により得られるもの（いわゆる難黒鉛化性炭素材料）や、これらの黒鉛化品、天然に産出する天然黒鉛も使用できるが、本実施の形態においては、難黒鉛化性炭素材料を用いる。

【0025】難黒鉛化性炭素材料は、重量あたりの充放電能力が大きく、サイクル特性に優れる。出発原料となる有機材料としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン等の共役系樹脂、セルロースおよびその誘導体、任意の有機高分子系化合物を使用することができる。その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、前記各化合物の混合物を主成分と

する各種ビッチ、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、その誘導体も使用可能である。

【0026】また、特にフルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂を出発原料として用いて好適である。具体的には、フルフラール+フェノール、フルフリルアルコール+ジメチロール尿素、フルフリルアルコール、フルフリルアルコール+ホルムアルデヒド、フルフリルアルコール+フルフラール、フルフラール+ケトン類等よりなる重合体が挙げられる。これらフラン樹脂を炭素化した炭素質材料は、(002)面の面間隔が0.370nm以上、真密度 $1.70\text{ g/cm}^3$ 未満であり、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しないものであり、電池の負極材料として非常に良好な特性を示す。

【0027】これら有機材料を焼成する温度としては、出発原料によっても異なり、通常は500～2000℃とされる。

【0028】あるいは、出発原料として水素/炭素原子比0.6～0.8の石油ビッチを用い、これに酸素を含む官能基を導入し、いわゆる酸素架橋を施して酸素含有量10～20重量%の前駆体とした後、焼成して得られる炭素質材料も、フラン樹脂より得られる炭素質材料と同様、電池の負極材料として非常に良好な特性を示す。なお、石油ビッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルト等より蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重合、抽出、化学重合等の操作によって得ることができる。また、これらの石油ビッチに酸素を含む官能基を導入する具体的な手段は限定されないが、例えば、硝酸、混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液による湿式法、あるいは酸化性ガス（空気、酸素）による乾式法、さらに硫黄、硫酸アンモニア、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬による反応等が用いられる。このような手法により石油ビッチに酸素を導入した場合、炭素化の過程（400℃以上）で溶融することなく固相状態で最終の炭素質材料が得られ、これは難黒鉛化炭素の生成過程に類似する。

【0029】これら有機材料を用いて炭素質材料を得る場合、例えば、窒素気流中、300～700℃にて炭化した後、窒素気流中、昇温速度毎分1～20℃、到達温度900～1300℃、到達温度での保持時間0～5時間程度の条件で焼成すればよい。もちろん、場合によっては炭化操作を省略してもよい。

【0030】さらには、前述したフラン樹脂や石油ビッチ等を炭素化する際、リン化合物あるいはホウ素化合物を添加することにより、リチウムに対するドーパ量を大

きなものとした炭素質材料も使用可能である。リン化合物としては、五酸化リン等のリンの酸化物や、オルトリン酸等のオキソ酸やその塩等が挙げられるが、取扱いやすさ等の点から、リン酸化物およびリン酸を用いて好適である。添加するリン化合物の量は、有機材料もしくは炭素質材料に対してリン換算で0.2~30重量%、好ましくは0.5~15重量%、また負極材料中に残存するリンの割合は0.2~9.0重量%、好ましくは0.3~5重量%とする。また、ホウ素化合物としては、ホウ素の酸化物あるいはホウ酸を水溶液の形で添加することができる。添加するホウ素化合物の量は、有機材料もしくは炭素質材料に対してホウ換算で0.2~30重量%、好ましくは0.5~15重量%、また負極材料中に残存するホウ素の割合は0.2~9.0重量%、好ましくは0.3~5重量%とする。

【0031】また、上述したような負極活性物質粉体あるいは前述したような正極活性物質粉体を各極集電体10、11に保持させるに際しては、結着剤や溶媒と混合されて塗料化されたものが塗布されるが、ここで用いる結着剤としては、通常この種の非水電解液電池において結着剤として用いられているものがいずれも使用できる。例示するならば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ素ゴム等のフッ素樹脂、スチレンブタジエンゴム、スチレンブタジエンラテックス、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の有機重合体が用いられる。その中でもPVDFは、化学的安定性が高く、また、良好なスラリー性状により高い生産性が得られるため、非水電解液電池の結着剤として良く用いられている。

【0032】また、負極集電体10としては、厚さ5~20 $\mu$ mの銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等が使用できる。一方、正極集電体11としては、厚さ10~40 $\mu$ mのアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等が使用できる。なお、いずれの集電体10、11においても、箔状に限られず、メッシュ状や、エキスパンドメタル等よりなる網状のものも使用可能である。

【0033】さらに、上述したような負極電極1と正極電極2との間に介在させるセパレータ3としては、特に限定されないが、織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等が挙げられる。薄型で大面積の電極を用いる場合には、合成樹脂微多孔膜、特にポリオレフィン系微多孔膜を用いて好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜が用いられる。

【0034】そして、上述したような負極電極1、セパレータ3、正極電極2とは、この順に重ね合わせて、センターピン14を中心として巻回され、渦巻状の電極素子20を構成する。

【0035】また、この渦巻状の電極素子20が収納される電池ケース5としては、鉄、ニッケル、ステンレ

ス、アルミ等よりなる円筒状のケースが使用される。なお、電池作動上において非水電解液中で電気化学的な腐食が起こる場合には適宜メッキ等を施せばよい。また、この電池ケース5は、その硬度が高いほど各極電極1、2の膨張を抑制できるが、硬度が高すぎると加工性が劣化し工業的に製造することが困難となるため、適正な硬度を有する材料より形成されて好適である。

【0036】そして、この電池ケース5に渦巻状の電極素子20を収納するに際しては、その上下両面に絶縁板4が配設されると共に、負極集電体10から導出した負極リード12が電池ケース5の底部に電気的に接続され、また、正極集電体11から導出した正極リード13が安全弁装置8を介して電池蓋7に電気的に接続される。

【0037】なお、電池ケース5内には、有機溶媒に電解質を溶解させてなる非水電解液が注入されており、電池蓋7は、アスファルトが塗布された絶縁封口ガasket 6を介してかしめられて固定されている。

【0038】ここで、非水電解液に含有される電解質としては、この種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例えば、LiPF<sub>6</sub>、その他、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiCl、LiBr、LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>等が挙げられる。

【0039】有機溶媒としては、特に限定されないが、エチレンカーボネート等の比較的高誘電率の高いものを主溶媒として用い、これに複数の低粘度溶媒を添加して好適である。高誘電率溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、スルホラン類、ブチロラクトン類、バレロラクトン類等を用いて好適である。低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の対称あるいは非対称の鎖状炭酸エステルを用いて好適であり、さらに2種以上の低粘度溶媒を混合して用いても良好な結果が得られる。特に、負極活性物質粉体として黒鉛材料を用いる場合には、有機溶媒の主溶媒として、エチレンカーボネートの他、エチレンカーボネートの水素をハロゲン元素で置換した構造の化合物を用いて好適である。

【0040】また、この主溶媒の一部をごく少量の第2成分溶媒で置換することによっても良好な特性が得られる。この第2成分溶媒としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、γ-ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が

使用可能であり、その添加量としては10体積%未満として好適である。

【0041】さらに、上述した主溶媒に対して、あるいは、主溶媒と第2成分溶媒との混合溶媒に対して、第3の溶媒を添加し、導電率の向上、エチレンカーボネートの分解抑制、低温特性の改善を図るとともに、リチウム金属との反応性を低下させ、安全性を改善するようにし、第3成分の溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の対称あるいは非対称の鎖状炭酸エステルを用いて好適である。これら第3成分の溶媒の混合比は、体積比で、(主溶媒あるいは主溶媒と第2成分溶媒との混合溶媒)：(第3成分)＝15：85～40：60とされて好適であり、18：82～35：65とされてさらに好適である。なお、第3成分の溶媒は、ジエチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒であってもよい。この混合比は、体積比で、(ジメチルカーボネート)／(ジエチルカーボネート)＝1：9～8：2とされて好適である。また、この混合溶媒と、主溶媒あるいは主溶媒と第2成分溶媒との混合溶媒との混合比は、体積比で、(ジエチルカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒)：(主溶媒あるいは主溶媒と第2成分溶媒との混合溶媒)＝3：10～9：10とされて好適であり、5：10～8：10とされたさらに好適である。

【0042】そして、本実施の形態においては、前述した渦巻状の電極素子20の外径の寸法が、電池ケース5の内径の寸法に対して、該電極素子20を電池ケース5に収納する前の状態で、0.8～1.3倍となされている。

【0043】このようにして、電極素子20の寸法とこれを収納する電池ケース5の寸法を適正化すると、初充電によって生じる各極電極1、2の膨張を規制できる。そして、これにより、各極活物質粉体間の結着性が良好に維持されるため、電池の内部抵抗の昇が抑制され、活物質の利用率を高めることができるようになる。また、初充電後の放電においても十分な容量を得ることができるようになる。

【0044】また、本実施の形態においては、電池ケース5の外径の最大値が、該外径の最小値に対して、1.01～1.14倍となされている。

【0045】このようにして、電池ケース5の外寸法の最大値と該外寸法の最小値との比をも適正化すると、電池ケース5の内圧を適正化することができ、電池体積当たりの容量を向上させることも可能となる。

#### 【0046】第2の実施の形態

本実施の形態においては、負極電極1に用いられる負極活物質を黒鉛類とした以外は、第1の実施の形態と同様の構成を有するものについて説明する。

【0047】黒鉛類は、真密度が高く、電極充填性が高

められるため、高容量の電池を得るのに好ましい。使用可能な黒鉛材料としては、より高い負極剤充填性を得るために、真比重は $2.10\text{ g/cm}^3$ 以上であることが必要であり、 $2.18\text{ g/cm}^3$ 以上であることがより好ましい。このような真比重を得るには、X線回折法で得られる(002)面の面間隔が $0.335\text{ nm} \sim 0.34\text{ nm}$ であることが必要であり、 $0.335\text{ nm} \sim 0.337\text{ nm}$ であることがより好ましい。C軸方向の結晶子厚みは $16.0\text{ nm}$ 以上であることが好ましく、 $300\text{ nm}$ 以上であることがより好ましい。

【0048】なお、さらに負極活物質として実用的な黒鉛材料は、JIS-K1469によって求められた高比重が $0.4\text{ g/cm}^3$ 以上とされる。このように高比重が大きな黒鉛材料は負極剤中で比較的均一に分散されるため、これを用いた非水電解液二次電池においてはサイクル特性が改善される。また、黒鉛材料粒子形状の扁平度を表す平均形状パラメータ(X)が、 $x \leq 1.25$ とされると、一層のサイクル特性が改善される。さらに黒鉛材料の比表面積を $9\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすると、黒鉛粒子に付着したサブミクロンの微粒子が少なくなり、嵩密度を高めることにつながる。

【0049】また、レーザ回折法により求められる粒度分布において、累積10%粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、且つ累積50%粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、且つ累積90%粒径が $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下である黒鉛粉末を用いることにより安全性、信頼性の高い非水電解液二次電池が得られる。粒度の小さい粒子は比表面積が大きくなるが、この含有率を制限することにより、比表面積の大きい粒子による過充電時等の異常発熱を抑制するとともに、粒度の大きい粒子の含有率を制限することにより、初充電時における粒子の膨張に伴う内部ショートを抑止することができ、高い安全性、信頼性を有する実用的な非水電解液二次電池を得ることができる。さらに、粒子の破壊強度の平均値が $6.0\text{ kgf/mm}^2$ 以上である黒鉛粉末を用いることにより、電極中に非水電解液電池を含有させるための空孔を多く存在させることができ、負荷特性の良好な非水電解液二次電池を得ることができる。

【0050】また、レーザー・ラマン分光法は炭素材料の結晶構造の振動に関する情報が高感度に反映される測定法であるが、ラマンスペクトルより求められるG値はミクロな構造欠陥を評価する有効な指標の一つである。G値は炭素材料中の非晶質構造に由来するラマンバンドの面積強度に対する、完全な黒鉛構造に由来するラマンバンドの面積強度の比で表され、G値は2.5以上が好ましい。G値が2.5未満の場合には $2.1\text{ g/cm}^3$ 以上の真比重が得られない場合がある。

【0051】上述したような特性を有する黒鉛を人工的に生成するには、出発原料として石炭やピッチが使用できる。ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファ

ルト等より蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、その他、木材乾留時に生成するピッチ等がある。さらに、ピッチとなる出発原料としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3, 5-ジメチルフェノール樹脂等がある。

【0052】これら石炭、ピッチは、炭素化の途中最高400℃程度で液状で存在し、その温度で保持することで芳香環同士が縮合、多環化して積層配向した状態となり、その後、500℃程度以上の温度になると固体の炭素前駆体、即ちセミコークスを形成する。このような過程を液層炭素化過程と呼び、易黒鉛化炭素の典型的な生成過程である。

【0053】その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、前記各化合物の混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、その誘導体も出発原料として使用可能である。

【0054】以上のような出発原料から所望の人造黒鉛を生成するには、例えば、窒素等の不活性ガス気流中、300～700℃で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度毎分1～100℃、到達温度900～1500℃、到達温度での保持時間0～30時間程度の条件で仮焼し、さらに2000℃以上、好ましくは2500℃以上で熱処理する。もちろん、場合によっては炭化や仮焼操作を省略してもよい。なお、高温で熱処理された炭素材料あるいは黒鉛材料は、粉碎、分級して負極材料に供されるが、この粉碎は炭化、仮焼、高温熱処理の前後あるいは昇温過程のいずれの時点で行ってよい。

【0055】なお、本実施の形態に係る非水電解液二次電池においては、負極活物質の材料が異なる以外は、第1の実施の形態と同様の構成を有しており、渦巻状の電極素子20の外径の寸法が、電池ケース5の内径の寸法に対して、該電極素子20を電池ケース5に収納する前の状態で、0.8～1.3倍となされている。また、電池ケース5の外径の最大値が、該外径の最小値に対して、1.01～1.14倍となされている。

【0056】したがって、初充電によって生じる各電極1、2の膨張を規制でき、これにより、各極活物質粉体間の結着性が良好に維持されるため、電池の内部抵抗の昇が抑制され、活物質の利用率高めることができるようになる。また、初充電後の放電においても十分な容量を得ることができるようになる。さらに、電池ケース5の内圧を適正化することができ、電池体積当たりの容量を向上させることも可能となる。

### 【0057】第3の実施の形態

本実施の形態においては、本発明を図2に示されるような角型の非水電解液二次電池に適用した。

【0058】この非水電解液二次電池は、矩形状の負極電極21と矩形状の正極電極22とがセパレータ23を介して複数積層されてなる直方体の電極素子40が、角型の電池ケース25内に収納されてなるものである。

【0059】ここで、上述の負極電極21は、負極集電体30の両面に負極活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜（以下、負極活物質含有塗膜と称す。）35が形成されてなり、正極電極22は、正極集電体31の両面に正極活物質粉体と結着剤とを含有する塗膜（以下、正極活物質含有塗膜と称す。）36が形成されてなる。なお、各電極21、22を構成する材料としては、第1の実施の形態に示したものと同様のものが使用できる。

【0060】そして、上述したような負極電極21、セパレータ23、正極電極22が、この順に複数積層されて直方体の電極素子40が構成されている。

【0061】また、電極素子40を収納する電池ケース25としては、第1の実施の形態に示したと同様の材料よりなる角型のケースが使用される。

【0062】そして、この電池ケース25に電極素子40を収納するに際しては、その底面に絶縁板24が配設されると共に、負極集電体30から導出した負極リード32が電池蓋27上に設けられる図示しない負極端子に電気的に接続され、正極集電体31から導出した正極リード33も電池蓋27上に設けられる正極端子37に電気的に接続される。

【0063】なお、電池ケース25内には、有機溶媒に電解質を溶解させてなる非水電解液が注入されており、電池蓋27は、レーザ溶接により電池ケース25に固定されている。

【0064】ここで、非水電解液に含有される電解質、有機溶媒としては、第1の実施の形態に示されたものが同様に使用可能である。

【0065】そして、本実施の形態においては、電極素子40における電極の積層方向（即ち、各電極21、22が延在する面に対して直交する方向。図2中、xにて示す。）の外寸法が、電池ケース25における積層方向xに対応する内寸法に対して、該電極素子40を電池ケース25に収納する前の状態で、0.95～1.5倍となされている。

【0066】このようにして、電極素子40の寸法とこれを収納する電池ケース25の寸法を適正化すると、初充電によって生じる各電極21、22の膨張を規制できる。そして、これにより、各極活物質粉体間の結着性が良好に維持されるため、電池の内部抵抗の昇が抑制され、活物質の利用率高めることができるようになる。また、初充電後の放電においても十分な容量を得ることができるようになる。



【0067】また、本実施の形態においては、電池ケース25における積層方向xに対応する外寸法の最大値が、該外寸法の最小値に対して、1.04~1.35倍となされている。

【0068】このようにして、電池ケース25の外寸法の最大値と該外寸法の最小値との比をも適正化すると、電池ケース25の内圧を適正化することができ、電池体積当たりの容量を向上させることも可能となる。

【0069】なお、本実施の形態のように、電池ケース25が角型である場合、その偏平率（積層方向xに対応する寸法）／（積層方向xに対して直交する方向での寸法）が大きいくほど、上述した効果が大きく発揮される。通常、偏平率が大きくなるほど、電池ケース25における幅広の側面の面積が大きくなり、ここに電池の内圧が集中しやすくなるからである。

#### 【0070】第4の実施の形態

本実施の形態においては、負極電極21に用いられる負極活物質を、黒鉛類とした以外は第3の実施の形態と同様の構成を有するものについて説明する。

【0071】黒鉛類は、真密度が高く、電極充填性が高められるため、高容量の電池を得るのに好ましい。この黒鉛類としては、第2の実施の形態にて示したものがいづれも使用可能である。

【0072】そして、本実施の形態に係る非水電解液二次電池においては、負極活物質の材料が異なる以外は、第3の実施の形態と同様の構成を有しているため、電極素子40における電極の積層方向xの外寸法が、電池ケース25における積層方向xに対応する内寸法に対して、該電極素子40を電池ケース25に収納する前の状態で、0.95~1.5倍となされている。また、電池ケース25における積層方向xに対応する外寸法の最大値が、該外寸法の最小値に対して、1.04~1.35倍となされている。

【0073】したがって、初充電によって生じる各極電極21、22の膨張を規制でき、これにより、各極活物質粉体間の結着性が良好に維持されるため、電池の内部抵抗の昇昇が抑制され、活物質の利用率高めることができるようになる。また、初充電後の放電においても十分な容量を得ることができるようになる。さらに、電池ケース25の内圧を適正化することができ、電池体積当たりの容量を向上させることも可能となる。

【0074】以上、本発明を適用した非水電解液二次電池の実施の形態について説明したが、本発明が上述した実施の形態に限定されるものではないことは言うまでもなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変形変更が可能である。

【0075】例えば、電極素子20、40の外寸法が電池ケース5、25の内寸法よりも大きい場合には、電池ケース5、25の開口部付近における内寸法を電池ケース5、25の底部等における内寸法よりも大きくしてお

いてもよい。即ち、図3の上方に示されるように、角型の非水電解液二次電池の電池ケース25においては、開口部25b付近における内寸法bを底部25a等における内寸法aよりも大きくしておき、電極素子40を挿入してから、開口部25b付近を加工して、図3の下方に示されるように、この内寸法bが底部25a等における内寸法aと等しくなるようにすればよい。

#### 【0076】

【実施例】ここで、上述の実施の形態に示されるような非水電解液二次電池を実際に作製し、特性の評価を行った。

#### 【0077】実施例1

本実施例においては、第1の実施の形態に示される非水電解液二次電池を作製した。

【0078】具体的には、まず、石油ピッチに酸素を含む官能基を10~20重量%導入して酸素架橋を行った後、不活性ガス気流中1000℃で焼成して、難黒鉛化性炭素材料を得た。この難黒鉛化性炭素材料について、粉末X線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は0.376nmであった。また、ピクノメータ法により真比重を測定したところ、1.58g/cm<sup>3</sup>であった。そして、この難黒鉛化性炭素材料を粉砕し、平均粒径10μmの粉末とすることにより、負極活物質粉体を得た。

【0079】続いて、上述の負極活物質粉体90重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量%を混合して負極合剤を得、溶剤であるN-メチルピロリドン(NMP)に分散させてスラリーを調製した。

【0080】そして、厚さ10μmの帯状の銅箔よりなる負極集電体10の表面に、上述のスラリーを塗布し、乾燥した後、圧縮成形して負極活物質含有塗膜15を形成することによって、負極電極1を作製した。

【0081】また、炭素リチウム0.5モルと炭素コバルト1モルを混合し、900℃の空気中で5時間焼成した後、これを粉砕して、平均粒径が15μmのLiCoO<sub>2</sub>粉末よりなる正極活物質粉体を得た。なお、このLiCoO<sub>2</sub>粉末についてX線回折測定を行った結果、JCPDSファイルに登録されたLiCoO<sub>2</sub>のピークと良く一致した。続いて、上述の正極活物質粉体91重量%、導電剤としてグラファイト6重量%、結着剤としてPVDF3重量%を混合して正極合剤を得、NMPに分散させてスラリーを調製した。

【0082】そして、厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体11の表面に、上述のスラリーを塗布し、乾燥した後、圧縮成形して正極活物質含有塗膜16を形成することによって、正極電極2を作製した。

【0083】次に、厚さ25μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を用意し、このセパ



レータ3、正極電極2、セパレータ3、負極電極1の順に積層してから巻回し、最外周部をテープで固定して渦巻状の電極素子20を作製した。なお、この電極素子20の外径は17.14mmであった。

【0084】そして、上述の電極素子20を、外径18mm、高さ65mmであり、内径17.38mm、缶肉厚0.31mmである円筒型の電池ケース5内に収納した。なお、この電極素子20の上下には絶縁板4を配設し、正極リード13を電池蓋7に、負極リード12を電池ケース5の底面に溶接した。次いで、この電池ケース5の中にプロピレンカーボネート50体積%、1,2-ジメトキシエタン50体積%の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/lなる濃度で溶解させた有機電解液を注入した後、封口ガスケット6を介して電池ケース5をかきめることにより電池蓋7を固定し、非水電解液二次電池を完成した。

【0085】このようにして作製された非水電解液二次電池においては、電極素子20を電池ケース5に挿入前の状態で、(電極素子20の外寸法)/(電池ケース5の内寸法)=0.986であった。また、充放電時、(電池ケース5の外寸法の最大値)/(該外寸法の最小値)=1.04であった。この非水電解液二次電池を実施例1のサンプル電池とする。

#### 【0086】実施例2

本実施例においては、第2の実施の形態に示される非水電解液二次電池を作製した。

【0087】具体的には、まず、フィラーとなる石炭系コークス100重量%に対し、バインダーとなるコールター系ピッチ30重量%を加え、約100℃にて混合した後、プレスにて圧縮成型し、炭素成型体の前駆体を得た。この前駆体を1000℃以下で熱処理して得た炭素材料成型体に、さらに200℃以下で溶融させたバインダーピッチを含浸し、1000℃以下で熱処理するという、ピッチ含浸/焼成工程を数回繰り返した。その後、この炭素成型体を不活性雰囲気下で2600℃にて熱処理した後、粉碎、分級し、黒鉛材料粉末を得た。この黒鉛材料粉末は、真密度が2.23g/cm<sup>3</sup>、嵩比重が0.83g/cm<sup>3</sup>、平均形状パラメータxが10、比表面積が4.4m<sup>2</sup>/g、平均粒径が31.2μm、累積10%粒径が12.3μm、累積50%粒径が29.5μm、累積90%粒径が53.7μmであった。そして、この黒鉛材料粉末を負極活物質粉体として用いた以外は、実施例1と同様にして渦巻状の電極素子20を作製した。なお、この電極素子20の外径は、実施例1と同様、17.14mmであった。

【0088】その後、上述の電極素子20を、実施例1と同様、外径18mm、高さ65mmであり、内径17.38mm、缶肉厚0.31mmである円筒型の電池ケース5内に収納して非水電解液二次電池を完成した。

【0089】この非水電解液二次電池においても、電極

素子20を電池ケース5に挿入前の状態で、(電極素子20の外寸法)/(電池ケース5の内寸法)=0.986であった。また、充放電時、(電池ケース5の外寸法の最大値)/(該外寸法の最小値)=1.13であった。この非水電解液二次電池を実施例2のサンプル電池とする。

#### 【0090】実施例3

本実施例においては、第3の実施の形態に示される非水電解液二次電池を作製した。

【0091】具体的には、まず、実施例1と同様にし、難黒鉛化性炭素材料よりなる負極活物質粉体を作製し、これを用いたスラリーを厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に塗布し、乾燥、圧縮成形した後、切断して、矩形状の負極電極21を作製した。

【0092】また、実施例1と同様にし、正極活物質粉体を含むスラリーを厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥、圧縮成形した後、切断して、矩形状の正極電極22を作製した。

【0093】次に、上述した負極電極21と正極電極22を、の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ23を介して多数層積層して直方体の電極素子40を作製した。なお、この電極素子40の積層方向xの外寸法は7.54mmであった。

【0094】そして、上述の電極素子40を、積層方向xに対応する外寸法(厚み)7.5mm、積層方向xに直交する外寸法(幅)、高さ48mmであり、積層方向xに対応する内寸法が7.05mmである角型の電池ケース25内に収納した。なお、この電極素子40の下には絶縁板24を配設し、正極リード33、負極リード32をそれぞれ電池蓋27上の端子に溶接した。次いで、この電池ケース25の中にプロピレンカーボネート50体積%、ジメチルカーボネート50体積%の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/lなる濃度で溶解させた有機電解液を注入した後、レーザー溶接によって電池蓋27を電池ケース25に固定し、非水電解液二次電池を完成した。

【0095】このようにして作製された非水電解液二次電池においては、電極素子40を電池ケース25に挿入前の状態で、(電極素子40の積層方向xの外寸法)/(電池ケース25の積層方向xに対応する内寸法)=1.07であった。また、充放電時、(電池ケース25の積層方向xに対応する外寸法の最大値)/(該外寸法の最小値)=1.17であった。この非水電解液二次電池を実施例3のサンプル電池とする。

#### 【0096】実施例4

本実施例においては、第4の実施の形態に示される非水電解液二次電池を作製した。

【0097】具体的には、まず、実施例2と同様にし、黒鉛材料粉末よりなる負極活物質粉体を作製し、これを用いたスラリーを厚さ10μmの帯状の銅箔の両面

に塗布し、乾燥、圧縮成形した後、切断して、矩形の負極電極21を作製した。

【0098】また、実施例3と同様にして、矩形の正極電極22を作製し、これら負極電極21と正極電極22をセパレータ23を介して多数層積層して直方体の電極素子40を作製した。なお、この電極素子40の積層方向xの外寸法も7.54mmであった。

【0099】その後、実施例3と同様、積層方向xに対応する外寸法（厚み）7.5mm、積層方向xに直交する外寸法（幅）、高さ48mmであり、積層方向xに対応する内寸法が7.05mmである角型の電池ケース25内に上述の電極素子40を収納して非水電解液二次電池を完成した。

【0100】この非水電解液二次電池においても、電極素子40を電池ケース25に挿入前の状態で、（電極素子40の積層方向xの外寸法）／（電池ケース25の積層方向xに対応する内寸法）＝1.07であった。また、充放電時、（電池ケース25の積層方向xに対応する外寸法の最大値）／（該外寸法の最小値）＝1.22であった。この非水電解液二次電池を実施例4のサンプル電池とする。

#### 【0101】特性の評価

以下、上述のようにして作製された非水電解液二次電池について、電池容量や良品率といった特性を評価する。

【0102】まず、電池ケース5の内径を種々に異ならせた以外は、実施例1および実施例2と同様にして非水電解液二次電池を作製した。また、電池ケース25の積層方向xに対応する内寸法を種々に異ならせた以外は、実施例3および実施例4と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

\*【0103】そして、このようにして作製された非水電解液二次電池について、（電極素子20の外径）／（電池ケース5の内径）、あるいは、（電極素子40の積層方向xの外寸法）／（電池ケース25の積層方向xに対応する内寸法）を算出すると共に、それぞれ初期容量と良品率を調べた。

【0104】ここで、初期容量は、700mAの定電流で2.75Vまで放電を行った状態で測定した。また、良品率は、充電電流1A、最大充電電圧4.2Vにて4時間、定電流定電圧充電を行い、その後、開回路状態で放置し、12時間後に電池電圧を測定して、電圧低下が小さく抑えられた電池（良品）の割合を算出したものである。なお、これらの測定に際しては、同じ構成の電池50個をそれぞれ用意した。

【0105】この結果を表1～表4および図4～図7に示す。なお、表1および図4には、電池ケース5の内径が異なる以外は、実施例1と同様の構成を有する非水電解液二次電池についての結果を示し、表2および図5には、電池ケース5の内径が異なる以外は、実施例2と同様の構成を有する非水電解液二次電池についての結果を示す。また、表3および図6には、電池ケース25の積層方向xに対応する内寸法が異なる以外は、実施例3と同様の構成を有する非水電解液二次電池についての結果を示し、表4および図7には、電池ケース25の積層方向xに対応する内寸法が異なる以外は、実施例4と同様の構成を有する非水電解液二次電池についての結果を示す。

【0106】

【表1】

\* 30

（電極素子の外径）／（電池ケースの内径）	初期容量 （mAh）	良品率 （％）
0.700	1290	100.0
0.910	1340	100.0
0.959	1355	100.0
0.975	1408	100.0
0.985（実施例1）	1468	100.0
1.000	1475	100.0
1.100	1480	98.7
1.200	1425	88.8
1.300	1365	83.2
1.400	1302	54.2

【0107】

【表2】

(電極素子の外径) / (電池ケースの内径)	電池容量 (mAh)	良品率 (%)
0.700	1350	100.0
0.800	1374	100.0
0.910	1412	100.0
0.989	1488	100.0
0.975	1498	100.0
0.986 (実例2)	1509	100.0
1.000	1523	100.0
1.100	1501	95.7
1.200	1428	80.8
1.300	1342	60.2
1.400	1115	50.2

[0108]

\* \* [表3]

(電極素子の積層方向の外寸法) / (電池ケースの積層方向に対応する内寸法)	電池容量 (mAh)	良品率 (%)
0.80	930	100.0
0.91	940	100.0
0.95	940	100.0
1.07 (実例3)	997	100.0
1.18	1005	99.0
1.30	1006	98.6
1.40	1000	97.0
1.50	910	90.0
1.70	931	70.0

[0109]

\* \* [表4]

(電極素子の積層方向の外寸法) / (電池ケースの積層方向に対応する内寸法)	電池容量 (mAh)	良品率 (%)
0.80	1000	100.0
0.91	1010	100.0
0.95	1044	100.0
1.07 (実例4)	1080	100.0
1.18	1076	98.9
1.30	1076	97.5
1.40	1070	96.8
1.50	1040	87.6
1.70	1000	68.3

【0110】表1～表4および図4～図7より、(電極素子20の外径) / (電池ケース5の内径)、あるいは、(電極素子40の積層方向xの外寸法) / (電池ケース25の積層方向xに対応する内寸法) が大きすぎても、小さすぎても初期容量が低下してしまうことがわかる。また、(電極素子20の外径) / (電池ケース5の内径)、あるいは、(電極素子40の積層方向xの外寸法) / (電池ケース25の積層方向xに対応する内寸法) が大きすぎると、良品率が低下してしまうことがわかる。

【0111】そして、表1、2、図4、5より、円筒型の非水電解液二次電池においては、(電極素子20の外径) / (電池ケース5の内径) を0.8～1.3の範囲

とすることにより、初期容量、良品率ともに優れたものとなることがわかる。また、表3、4、図6、7より、角型の非水電解液二次電池においては、(電極素子40の積層方向xの外寸法) / (電池ケース25の積層方向xに対応する内寸法) を0.95～1.5の範囲とすることにより、初期容量、良品率ともに優れたものとなることがわかる。

【0112】電極素子20、40の外寸法とこれを収納する電池ケース5、25の内寸法を上述の範囲とすることにより大きな初期容量が得られたのは、初充電によって生じる電極の膨張を規制できたため、活物質の粒子間の結着性が良好に維持され、電池の内部抵抗の上昇が抑制されて、活物質の利用率を高めることができたからで

ある。また、電極素子20、40の外寸法とこれを収納する電池ケース5、25の内寸法を上記の範囲とすることにより良好な良品率を達成できたのは、電極素子20、40を電池ケース5、25に挿入するに際して、電極素子20、40の破壊が防止されたからである。

【0113】また、ここで、上述のようにして初期容量、良品率ともに優れたものであると評価された非水電解液二次電池について、充放電時の（電池ケース5の外径の最大値）／（該外径の最小値）、あるいは、（電池ケース25の積層方向xに対応する外寸法の最大値）／（該外寸法の最小値）を算出すると共に、電池体積当たりの容量、即ち、容量密度を調べた。

【0114】この結果を表5～表8および図8～図11に示す。なお、表5および図8には、電池ケース5の内寸

\*径が異なる以外は、実施例1と同様の構成を有する非水電解液二次電池についての結果を示し、表6および図9には、電池ケース5の内径が異なる以外は、実施例2と同様の構成を有する非水電解液二次電池についての結果を示す。また、表7および図10には、電池ケース25の積層方向xに対応する内寸法が異なる以外は、実施例3と同様の構成を有する非水電解液二次電池についての結果を示し、表8および図11には、電池ケース25の積層方向xに対応する内寸法が異なる以外は、実施例4と同様の構成を有する非水電解液二次電池についての結果を示す。

【0115】

【表5】

（電池ケースの外径の最大値） ／（電池ケースの外径の最小値）	容量密度 （mAh/cc）
1.01	81.38
1.02	83.84
1.04（実施例1）	86.07
1.05	85.82
1.13	81.14
1.24	72.38
1.35	64.58

【0116】

※ ※【表6】

（電池ケースの外径の最大値） ／（電池ケースの外径の最小値）	容量密度 （mAh/cc）
1.01	82.47
1.02	84.08
1.06	85.80
1.07	85.84
1.13（実施例2）	82.73
1.14	82.90
1.24	76.24
1.35	67.47

【0117】

★40★【表7】

（電池ケースの外寸法の最大値） ／（電池ケースの外寸法の最小値）	容量密度 （mAh/cc）
1.04	75.59
1.17（実施例3）	76.27
1.30	73.31
1.42	70.37
1.54	67.19

【0118】

50 【表8】

(電池ケースの外寸法の最大値) ／(電池ケースの外寸法の最小値)	容量密度 (mA h / cc)
1.05	83.30
1.22 (実施例4)	79.60
1.35	77.11
1.48	73.75
1.60	70.50

【0119】表5～表8および図8～図11より、(電池ケース5の外径の最大値)／(該外径の最小値)、あるいは、(電池ケース25の積層方向xに対応する外寸法の最大値)／(該外寸法の最小値)が大きすぎても、小さすぎても容量密度が低下する傾向があることがわかる。

【0120】そして、表5、6、図8、9より、円筒型の非水電解液二次電池においては、(電池ケース5の外径の最大値)／(該外径の最小値)を1.01～1.14の範囲とすることにより、高い容量密度が得られることがわかる。また、表7、8、図10、11より、角型の非水電解液二次電池においては、(電池ケース25の積層方向xに対応する外寸法の最大値)／(該外寸法の最小値)を1.04～1.35の範囲とすることにより、高い容量密度が得られることがわかる。

【0121】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明を適用すると、初充電によって生じる電極の膨張を規制でき、活物質の粒子間の結着性が良好に維持されるため、活物質の利用率を高めることができる。このため、エネルギー密度が高く、初期容量の大きな非水電解液二次電池を得ることができる。

【0122】また、良品率にも優れているため、高性能でありながら、信頼性、生産性の高い非水電解液二次電池となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒状の非水電解液二次電池の一構成例を示す模式的断面図である。

【図2】角状の非水電解液二次電池の一構成例を示す模式的断面図である。

【図3】電池ケースの内寸法より大きな電極素子を挿入可能とするための電池ケースの構成を示す説明図である。

【図4】難黒鉛化材料を用いた負極電極を有する円筒状の非水電解液二次電池について、(電極素子の外径)／

(電池ケースの内径)と、初期容量および良品率との関係を示す特性図である。

【図5】黒鉛材料を用いた負極電極を有する円筒状の非水電解液二次電池について、(電極素子の外径)／(電池ケースの内径)と、初期容量および良品率との関係を示す特性図である。

【図6】難黒鉛化材料を用いた負極電極を有する角状の非水電解液二次電池について、(電極素子の積層方向の外寸法)／(電池ケースの積層方向に対応する内寸法)と、初期容量および良品率との関係を示す特性図である。

【図7】黒鉛材料を用いた負極電極を有する角状の非水電解液二次電池について、(電極素子の積層方向の外寸法)／(電池ケースの積層方向に対応する内寸法)と、初期容量および良品率との関係を示す特性図である。

【図8】難黒鉛化材料を用いた負極電極を有する円筒状の非水電解液二次電池について、(電池ケースの外径の最大値)／(該外径の最小値)と、容量密度との関係を示す特性図である。

【図9】黒鉛材料を用いた負極電極を有する円筒状の非水電解液二次電池について、(電池ケースの外径の最大値)／(該外径の最小値)と、容量密度との関係を示す特性図である。

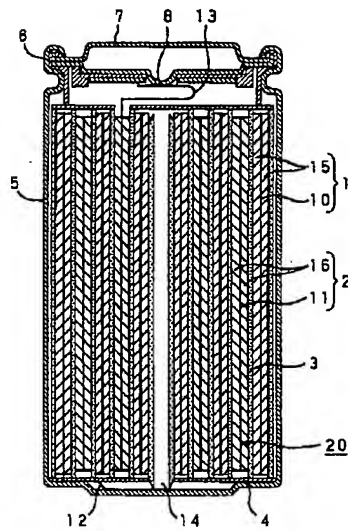
【図10】難黒鉛化材料を用いた負極電極を有する角状の非水電解液二次電池について、(電池ケースの積層方向に対応する外寸法の最大値)／(該外寸法の最小値)と、容量密度との関係を示す特性図である。

【図11】黒鉛材料を用いた負極電極を有する角状の非水電解液二次電池について、(電池ケースの積層方向に対応する外寸法の最大値)／(該外寸法の最小値)と、容量密度との関係を示す特性図である。

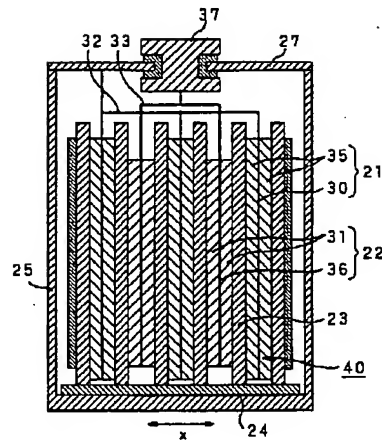
【符号の説明】

1, 21 負極電極、 2, 22 正極電極、 3, 2  
3 セパレータ、 5, 25 電池ケース、 20, 4  
0 電極素子

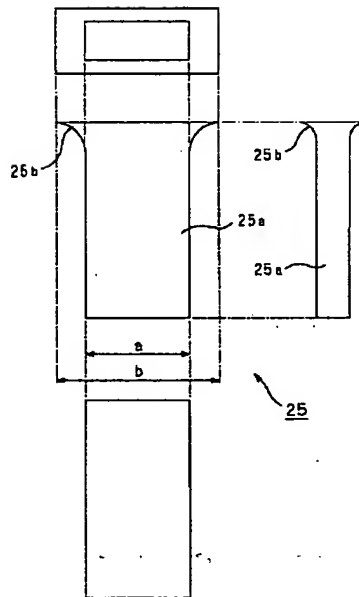
【図1】



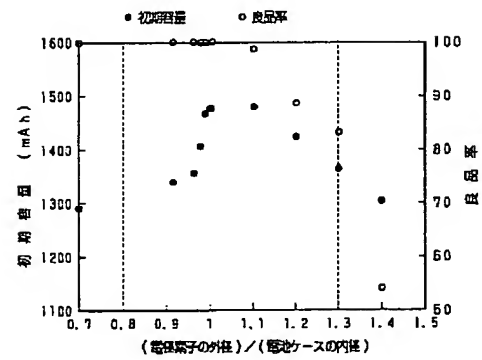
【図2】



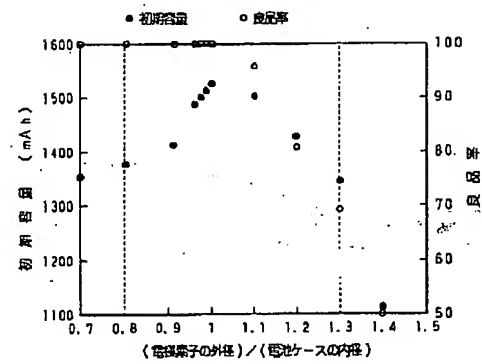
【図3】



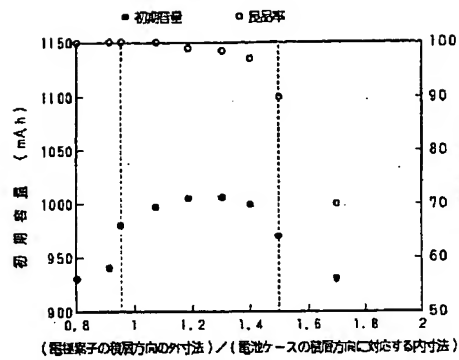
【図4】



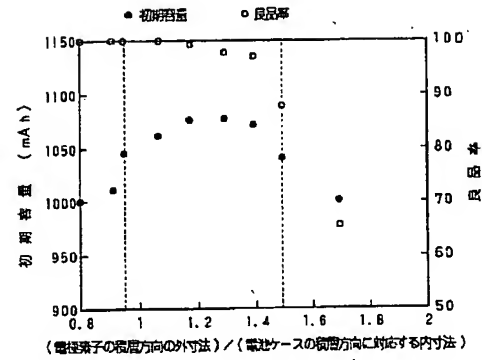
【図5】



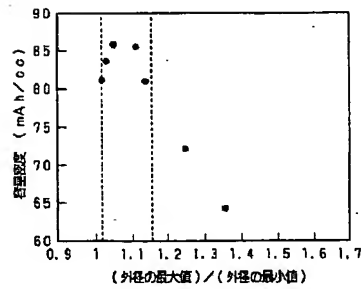
【図6】



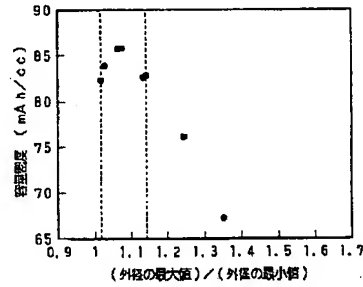
【図7】



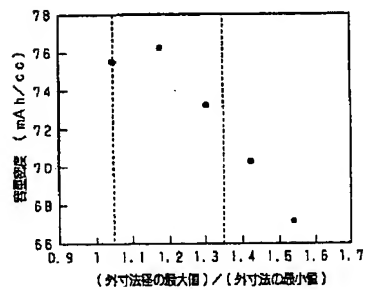
【図8】



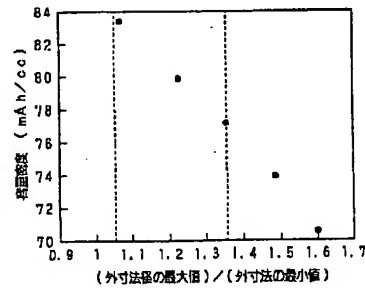
【図9】



【図10】



【図11】





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY-SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**